

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑮ 特許出願公開

⑰ 公開特許公報 (A)

昭57-198413

⑯ Int. Cl.³
 G 02 B 5/22
 A 61 F 9/06
 G 02 C 7/10

識別記号
 行内整理番号
 7370-2H
 6580-4C
 7174-2H

⑯ 公開 昭和57年(1982)12月6日
 発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 4 頁)

④ 視感度に近い分光特性を有する光学フィルタ

⑦ 発明者 今井雅夫

横浜市瀬谷区瀬谷町4598-6

⑧ 特願 昭56-83004

⑨ 出願人 三井東圧化学株式会社

⑩ 出願 昭56(1981)5月30日

東京都千代田区霞が関3丁目2
番5号

⑪ 発明者 笹川勝好

⑫ 代理人 弁理士 横田晋

横浜市戸塚区矢部町1541

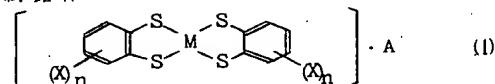
明細書

1. 発明の名称

視感度に近い分光特性を有する光学フィルター

2. 特許請求の範囲

- 1) 一般式(I)で示されるベンゼンジチオール系
金属錯体



(式中、Xは水素、塩素、臭素原子またはメチル基を、nは1～4の整数を、Mはニッケル、パラジウム、白金原子を、Aは第4級アンモニウムを表わす)が熱可塑性樹脂に配合されてなることを特徴とする視感度に近い分光特性を有する光学フィルター。

3. 発明の詳細な説明

本発明は親規な光学フィルターに関する。さらに詳しくは特殊な近赤外線吸収剤が熱可塑性樹脂に配合されてなる視感度に近い分光特性を有する光学的フィルターに関する。

視感度に近い分光特性を有する光学的フィルタ

ーはサングラス、溶接用眼鏡、航空機の窓またはテレビジョンのフィルターに用いられるばかりでなく、近年、フォトダイオードや発光ダイオードなどの光電変換素子の波長感度特性の補償用の光学フィルターとして重要である。この場合、サングラスなどの肉眼保護用の光学フィルターはまぶしさや眼球の疲労を防止する目的を満たすため、その特性も人間の視感度に合った分光特性を有する必要がある。また、光電変換素子のうち電子シャッターや文字読み取り装置に用いられるフォトダイオードは視感度に近い波長感度特性を要求されるため、可視部の領域の光に感応するフォトダイオードの受光面にさらに視感度に近い分光特性を有する光学フィルターを装着せねばならない。

従来、上記した如き視感度に近い分光特性を有した光学フィルターとしては大別して2種のものが知られている。すなわちガラスに金属イオンを混入し、そのイオン吸収を利用するガラスフィルター、および有機色素を配合した樹脂液をガラス板または樹脂板にコーティングしたフィルターが

知られている。しかしながら、前者のガラスフィルターの場合、湿気の高いところで使用すれば、表面が変色してその分光特性が失われる欠点があるため、ガラス表面を保護するため、シリコンや特殊な樹脂の薄膜をコーティングする必要があるばかりでなく、粗々の寸法のフィルターを作成するためにはガラスを裁断するという困難性を伴うものである。また後者の粗々の有機色素を配合した樹脂液をコーティングしたフィルターとしては、たとえばビスジチオール- α -ケトン系化合物の金属錯体類などを樹脂液に配合してガラスにコーティングし、光学フィルターとして用いることが提案されている（特公昭46-3452,特公昭50-23388）が、これらのフィルターはコーティング法により作成するため、製品の規格たとえば一定の厚みまたは所定の波長における一定の光吸収率を得ることが困難である。そこで一定の規格を有する光学フィルターを得るため、これらの金属錯体類を樹脂に配合して圧縮や押出し成型を行えば、金属錯体類の固有する近赤外領域の光吸収能を失うため、

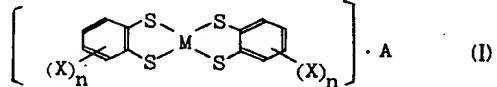
ジウム、白金原子を、Aは第4級アンモニウムを表わす)が熱可塑性樹脂に配合されてなることを特徴とする視感度に近い分光特性を有する光学フィルターを提供する。

本発明に用いるベンゼンジチオール系金属錯体は可視部における光吸収率が極めて小さく紫外外部を吸収しかつ近赤外部に有する極大吸収波長のモル比吸光係数が極めて大きいことから、これを用いて作成した光学フィルターは視感度に近い分光特性を有しているばかりでなく、ベンゼンジチオール系金属錯体は熱安定性が良好で吸湿性を有せず、水と接触させても極めて化学的に安定な化合物であり、これを樹脂と配合して通常の圧縮または射出成型しても、その固有する極大吸収波長の変化はほとんど起らないことが判つた。この理由としては、ベンゼンジチオール系金属錯体は芳香族炭素原子に互に隣接して結合した硫黄原子により、金属原子が強力にキレート化されているために金属錯体としての化学的安定性のみならず、良好な熱安定性が、得られるものと推定される。

特開昭57-198413 (2)

その加工は常温付近でのコーティング法に制限される。このため圧縮や押出成型が可能な適当な有機色素を樹脂に配合してなる視感度に近い分光特性を有する光学フィルターが強く望まれている。このような状況に鑑み、本発明者らは熱可塑性樹脂に配合して圧縮や押出成型に耐えうる近赤外線吸収剤を詳しく研究した結果、近赤外線吸収剤としてベンゼンジチオール系金属錯体を用いることにより、その近赤外領域および紫外領域の光吸収能を利用でき、かつ熱安定性、加工性および耐候性に優れ、視感度に近い分光特性を有する上記した従来の光学フィルターの欠点を解決した光学フィルターを得ることが可能となることを発見し、本発明に至つた。

すなわち、本発明は一般式(I)で示されるベンゼンジチオール系金属錯体



(式中、Xは水素、塩素、臭素原子またはメチル基を、nは1～4の整数を、Mはニツケル、バラ

本発明において用いられるベンゼンジチオール系金属錯体類はハリー・ビー・グレイラがジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ (J . A . C . S) 88巻 43~50 頁および 4870~4875 頁において開示された方法に準じて、ベンゼンジチオール類と塩化ニッケル、塩化パラジウム、塩化白金とを反応させ、次いでこの反応液に第4級アンモニウムハライドを反応させて得ることができる。ベンゼンジチオール類としては、ベンゼン-1,2-ジチオール、トルエン-3,4-ジチオール、キシレン-4,5-ジチオール、3,4,5,6-テトラメチルベンゼン-1,2-ジチオール、4-クロロベンゼン-1,2-ジチオール、4,5-ジクロロベンゼン-1,2-ジチオール、3,4,5,6-テトラクロロベンゼン-1,2-ジチオールおよび 3,4,5,6-テトラグロモベンゼン-1,2-ジチオールなどが用いられる。第4級アンモニウムハライドとしては、たとえばテトラエチルアンモニウムプロマイド、テトラブチルアンモニウムプロマイド、オクチルトリエチルブロマイド、セチ

第 1 表

化合物番号	化合物名	(I)式中のA (nm)	ϵ
1	ビス(1,2-ジチオフェノレート) ニツケル(I)アトラ- <i>n</i> -エチルアンモニウム	N(C ₂ H ₅) ₄	890 13200
2	ビス(1-メチル-3,4-ジチオフェノレート) ニツケル(I)アトラ- <i>n</i> -ブチルアンモニウム	N(n-C ₄ H ₉) ₄	890 16270
3	ビス(1,4-ジメチル-2,3-ジチオフェノレート) ニツケル(I)トリメチルセチルアンモニウム	N(CH ₃) ₃ C ₂ H ₅	920 13500
4	ビス(1,2,3,4-テトラメチル-5,6-ジチオフェノレート) ニツケル(I)アトラ- <i>n</i> -ブチルアンモニウム	N(n-C ₄ H ₉) ₄	925 16400
5	ビス(1-クロロ-3,4-ジチオフェノレート) ニツケル(I)アトラ- <i>n</i> -ブチルアンモニウム	N(n-C ₄ H ₉) ₄	895 13960
6	ビス(1,2,3,4-テトラクロロ-5,6-ジチオフェノレート) ニツケル(I)アトラ- <i>n</i> -ブチルアンモニウム	N(n-C ₄ H ₉) ₄	885 15700
7	ビス(1-メチル-3,4-ジチオフェノレート) 白金(I)アトラ- <i>n</i> -ブチルアンモニウム	N(n-C ₄ H ₉) ₄	920 23800

メチルなどのポリアクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなどのポリビニル樹脂、ポリカーボネートなどがある。なかでもポリアクリル樹脂およびポリカーボネート樹脂は良好な可視部の光透過性および加工時の寸法安定性から使用するのに望ましい樹脂である。

また本発明におけるベンゼンジチオール系金属錯体類の樹脂に対する配合割合は光学フィルターとして使用する場合の樹脂板の厚さ、所望する光吸光度に合せて選ぶことができるが、長期間の使用の際に、ベンゼンジチオール系金属錯体が樹脂から結晶化する現象を防ぐためから約0.05～5重量%の添加が望ましい。

また本発明における光学フィルターの作成方法としては、とくに限定するものではないが、ベンゼンジチオール系金属錯体を樹脂粉末またはペレットに混合し、溶融して圧縮や押出成型して所望の形状の光学フィルターを作成することができる。

さらに本発明に用いる熱可塑性樹脂にはその物性を改良するため、安定剤、酸化防止剤、可塑剤、

滑剤などの添加剤が配合されていても良いが、これらの中にはベンゼンジチオール系金属錯体を分解するものがあるので、その選択に注意を要し、特に金属と強い錯体結合をつくる性質を有するトリアルキルホスファイトなどは使用しない方がよい。

かくして本発明により得られるベンゼンジチオール系金属錯体が熱可塑性樹脂に配合されてなる視感度に近い分光特性を有する光学フィルターは所望の近赤外部の分光特性に合わせてベンゼンジチオール系金属錯体の種類を選択することにより所望の視感度に近い分光特性を有する光学フィルターとして、機能を發揮することが可能である。

以下、本発明を実施例により、詳しく説明するが実施例中に示す部はすべて重量部を示す。

実施例 1

ビス(1,2,3,4-テトラクロロ-5,6-ジチオフェノレート)
ニツケル(I)アトラ-*n*-ブチルアンモニウム 1.5部およびポリメタクリル酸メチル樹脂
1000部の混合物をシリンドー温度 210°C、射出圧力

1300 ℃で射出成型して 1.0 mm 厚の試験片を得た。得られた試験片は緑色を呈し、島津製作所製のマルチバーパス自記分光光度計を用いて測定した 350 ~ 1100 nm の波長領域の分光特性は第1図曲線2に示すとおりである。この曲線から明らかかなように可視部の最大透過率は70%以上であり 400 nm 以下の紫外外部および 800 ~ 950 nm の近赤外部の透過率は5%以下（吸収極大 885 nm）であり、第1図曲線1に示した視感度曲線に近い分光特性を有する光学フィルターを得た。

実施例2

ビス（1-メチル-3,4-ジチオフェノレート）ニッケル(II)テトラ-n-ブチルアンモニウム 0.1 部をポリメタクリル酸メチル樹脂 100 部の混合物をプレス温度 150°C、プレス圧力 280 kgf で圧縮成型して 1.0 mm 厚の試験片を得た。得られた試験片は淡緑色を呈し、350 ~ 1100 nm の波長領域のうち可視部の最大透過率は 85% 以上であり、400 nm 以下および 800 ~ 950 nm の透過率は 15% 以下（吸収極大 890 nm）である、視感度に近い分光特性を有す

た。

比較例2

実施例2のビス（1-メチル-3,4-ジチオフェノレート）ニッケル(II)テトラ-n-ブチルアンモニウムの代りにビス（1-メルカブトレート-2-ナフチレート）ニッケル(II)テトラ-n-ブチルアンモニウム（最大吸収波長 1100 nm）を用いる以外実施例2と同様に行つたが、得られた試験片は無色であり、近赤外部の光吸収能を全く失つていた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は視感度曲線（曲線1）および実施例1の記載に従つて作成した光学フィルターの分光特性（曲線2）を示す。

特許出願人 三井東圧化学株式会社

代理人 弁理士 横田 晋

特開昭57-198413 (4)
る光学フィルターを得た。

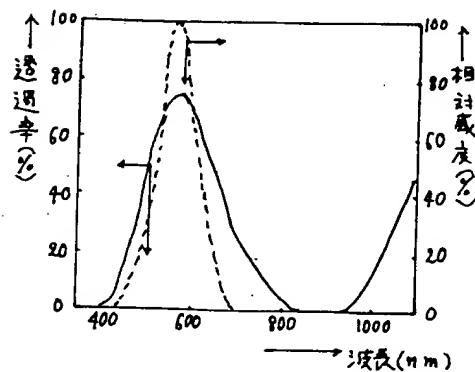
実施例3

実施例2のビス（1-メチル-3,4-ジチオフェノレート）ニッケル(II)テトラ-n-ブチルアンモニウムの代りにビス（1-メチル-3,4-ジチオフェノレート）白金(II)テトラ-n-ブチルアンモニウムを用いる以外実施例2と同様に行い、1.0 mm 厚の試験片を得た。得られた試験片は緑色を呈し、350 ~ 1200 nm の波長領域のうち可視部の最大透過率は 80% 以上であり、400 nm 以下および 800 ~ 950 nm の透過率は 10% 以下である、視感度に近い分光特性を有する光学フィルターを得た。

比較例1

実施例2のビス（1-メチル-3,4-ジチオフェノレート）ニッケル(II)テトラ-n-ブチルアンモニウムの代りにビス（シス-1,2-ビス（p-メトキシフェニル）エチレン-1,2-ジチオレート）ニッケル（最大吸収波長 920 nm）を用いる以外実施例2と同様に行つたが、得られた試験片は無色であり、近赤外部の光吸収能を全く失つてい

第1図



AN 1982-198413 JAPIO
TI OPTICAL FILTER HAVING SPECTRAL CHARACTERISTIC CLOSE TO VISIBILITY
IN SASAGAWA KATSUYOSHI; IMAI MASAO
PA MITSUI TOATSU CHEM INC, JP (CO 000312)
PI JP 57198413 A 19821206 Showa
AI JP1981-83004 (JP56083004 Showa) 19810530
SO PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Unexamined Applications, Section: P, Sect. No. 179, Vol. 7, No. 511, P. 29 (19830226)
IC ICM (3) G02B005-22
ICS (3) A61F009-06; (3) G02C007-10
AB PURPOSE: To easily obtain an optical filter having spectral characteristics close to visibility as well as superior thermal stability, workability, weather resistance, etc. by compression or extrusion molding by blending a thermoplastic resin with a benzenedithiol type metallic complex as a near infrared absorbent.
CONSTITUTION: A thermoplastic resin is blended with a benzenedithiol type metallic complex represented by formula I (where X is H, Cl, Br or methyl, (n) is an integer of 1-4, M is Ni, Pd or Pt, and A is quat. ammonium), and an optical filter is manufactured by injection, extrusion or compression molding using the blended resin. Said complex has very low light absorptance in the visible range, absorbs light in the ultraviolet range, and has a large molar ratio absorption coefft. of the maximum absorption wavelength in the near infrared range. In addition, it has hight thermal stability and no hygroscopicity, so the characteristics are not deteriorated during the molding, and the filter having spectral characteristics close to visibility and suitable for a photoelectric conversion element.

BEST AVAILABLE COPY